

1/9/9

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

001606559

WPI Acc No: 1976-40966X/197622

High density, high strength magnetite powder prodn. - by oxidising iron hydroxide prep'd. from an aq soln. of ferrous salt and silica

Patent Assignee: MITSUBISHI METAL CORP & ELEC (MITV )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 51044298	A	19760415			197622	B
JP 80028203	B	19800726			198034	

Priority Applications (No Type Date): JP 74117121 A 19741014

Abstract (Basic): JP 51044298 A

Method comprises adding alkali, such as NaOH, to an aq. soln. of ferrous salt and silicic anhydride to produce iron hydroxide, the amount of silicic anhydride being 0.01 to 3 wt. % w.r.t. the amount of magnetite to be produced, and oxidizing the iron hydroxide to produce the magnetite system powder. The powder is used in ultra-sonic vibrators and transformers for generating high voltages.

Title Terms: HIGH; DENSITY; HIGH; STRENGTH; MAGNETITE; POWDER; PRODUCE; OXIDATION; IRON; HYDROXIDE; PREPARATION; AQUEOUS; SOLUTION; FERROUS; SALT ; SILICA

Derwent Class: L03; U12; V02; V06; X12; X24

International Patent Class (Additional): C01G-049/08; C04B-035/26; H01F-001/11; H01L-041/20

File Segment: CPI; EPI



(2,000円)

## 特許願(1)

特許庁長官 殿 昭和49年10月14日

1. 発明の名称 マグネタイト粉末の製造法

2. 発明者 住所 埼玉県大宮市大和田2丁目1596番地

氏名 秋元勇巳 (ほか3名)

3. 特許出願人

住所 東京都千代田区大手町1丁目5番2号

名称(氏名) (626) 三菱金属株式会社

代表者 稲井好廣

4. 代理人

居所 東京都港区芝琴平町40番地  
第19森(永田)ビル3階  
〒105 電話 東京 504-3858~9氏名 弁理士 富田和夫  
(7887)

## 明細書

## 1. 発明の名称

マグネタイト粉末の製造法

## 2. 特許請求の範囲

第1鉄塩水溶液にアルカリを加えて水酸化第1鉄を生成させ、前記生成した水酸化第1鉄を酸化してマグネタイト粉末を製造する方法において、前記溶液に、生成するマグネタイト量に対して0.01~3重換算の無水ケイ酸を含有するよう無水ケイ酸および/またはその塩を添加したことと特徴とするマグネタイト粉末の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

この発明は湿式法におけるマグネタイト粉末の製造法に関するものである。

従来、マグネタイトは、スピネル・フェライトの1種であり、スピネル・フェライトの中では、

⑯ 日本国特許庁

## 公開特許公報

⑪特開昭 51-44298

⑫公開日 昭51.(1976)4.15

⑬特願昭 49-117121

⑭出願日 昭49.(1974)10.14

審査請求 未請求 (全4頁)

## 序内整理番号

730357

730357

716141

⑮日本分類

62 BD

62 B74

15 F27

⑯ Int.Cl<sup>2</sup>

H01F 1/11

H01L 41/20

C01G 49/08

室温での飽和磁化が最も高いこと、および静磁質量の高いことなどから超音波振動子や高電圧発生用トランジスタなどの製造に効適な材料であると考えられていたが、前記マグネタイトは高密度の焼結体が得にくく、この結果として電気抵抗も低いものとなることなどの主原因によつて、その焼結体が磁心として用いられたことは未だかつてその例を見ないところである。

本発明者等は、上述のような観点から高密度のマグネタイト焼結体を得べく、

(1)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粉末を出発原料として用い、焼結温度において所定の雰囲気に保つことによつてマグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 烧結体を製造する方法、

(2)  $\text{FeO}$  粉末を出発原料として用い、上記(1)方法と同様にしてマグネタイト焼結体を製造する方法について試みたが、上記(1)方法では、出発原料である  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が還元される過程における脱酸素によつて焼結体に空孔が残つて高密度の焼結体が得られず、また上記(2)方法では、酸素の吸収速度が遅く、したがつて均一組成のマグネタイト焼結体が

得られないという結果を得た。したがつて、これらの結果から、出発原料として  $\text{FeO}$  および  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粉末を用いた場合には高密度のマグネタイト焼結体は得られないことが判明し、高密度のマグネタイト焼結体を得るためにには出発原料としてマグネタイト粉末（以下  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粉末といふ）を使用する必要があるとの結論に達した。

本発明者等は、上述の結論にもとづいて、従来公知の方法によつて製造された  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粉末について検討を加うるに、

(a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粉末を低温度で還元して製造した（乾式法）  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粉末においては、還元される過程における脱酸素によつて粉末自身に空孔が残り、このように空孔の残存した  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粉末から製造した焼結体は極めて低密度となり、高密度のものは得られないことが判明した。これに対して、

(b) 王として硫酸第1鉄や塩化第1鉄などからなる第1鉄塩を水に溶解し、これに水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどのアルカリ水溶液を加えて  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  を生成させ、前記  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  を空気また

は酸素ガスによつて酸化して製造した（以下湿式法といふ）  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粉末は、その粒径がそろつて均一なものであつた。

現在上記湿式法によつて製造された  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粉末は黒色顔料や磁気記録媒体としてしか用いられていないが、本発明者等は、高密度の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  烧結体を製造することができる  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粉末の製造法として上記湿式法に着目し研究を行なつた結果、上記湿式法において、無水ケイ酸 ( $\text{SiO}_2$ ) が生成した  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粉末の焼結性に極めて良好な影響をもたらすことを見出したのである。

したがつて、この発明は、上記湿式法において、第1鉄塩浴液に、例えは  $\text{NaOH}$  や  $\text{KOH}$  などのアルカリを添加して  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  を生成させる際に、前記アルカリ浴液中に無水ケイ酸 ( $\text{SiO}_2$ ) をそのままの形か、例えはケイ酸ソーダやケイ酸カリなどのケイ酸塩の形か、またはこれらを一定量の水に溶解した形で、次工程の酸化で生成する  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粉末の量に対して前記  $\text{SiO}_2$  が 0.01～3重量%含有するように添加して溶解させ、このように  $\text{SiO}_2$

を含有したアルカリ浴液を空気または酸素ガスで酸化して 0.01～3重量%の量の  $\text{SiO}_2$  が微細にして均一に分散含有した  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粉末を製造することからなり、前記  $\text{SiO}_2$  含有の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粉末より焼結体を製造するに際しては前記  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粉末の粒成長がおさえられ、この結果微細粒子構造にして空孔が存在せず、高密度高強度の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  烧結体が得られるようになることに特徴を有するものである。

つぎにこの発明を実施例により説明する。

#### 実施例

カ性ソーダ 1.44g を水 2L に溶解したアルカリ浴液を多数用意し、それぞれの前記浴液に対して無水ケイ酸を 0.1g づつ増加して 5.0g まで添加し、加熱溶解して  $\text{SiO}_2$  含有アルカリ浴液を調製した。ついで前記浴液のそれぞれに対して硫酸第1鉄 4.00g を水 2L に溶解した浴液を加えて  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  を生成させた。前記  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  生成のそれぞれの浴液の温度を 70°C とし、これに酸素ガスを 2.5 ml/min. の割合で 6 時間通して酸化し、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粉末を生成させた。生成した  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粉末を

洗浄し乾燥した後、1 ton/cm<sup>2</sup> の圧力で成型し、CO<sub>2</sub> 密閉気中、1300°C で 4 時間焼結を行ない、上述のように  $\text{SiO}_2$  の含有量の異なる  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  烧結体を得た。このようにして得られた焼結体の粒子大きさと抗折強度を測定し、第1図および第2図に示す結果を得た。

第1図には、上記実施例で得られた  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  烧結体中の  $\text{SiO}_2$  量と前記焼結体粒子の大きさとの関係が(a)曲線として、また比較の目的で  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粉末と  $\text{SiO}_2$  粉末とを機械的に前記  $\text{SiO}_2$  粉末の混合量を変化せながら混合したものと上記実施例におけると同条件で焼結して焼結体を製造した場合の同様な関係が(b)曲線として示されている。

図示されるように、この発明による焼結体 (a 曲線) においては、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粉末が生成する時に前記  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子のまわりに均一に  $\text{SiO}_2$  が吸着するために極めて少量の  $\text{SiO}_2$  含有によって粒成長は阻害され、この結果焼結体粒子の大きさは小さいものとなり、この傾向は  $\text{SiO}_2$  : 約 0.2 重量%含有まで急激に現われ、 $\text{SiO}_2$  : 約 0.2～3 重量%の範

試験においてよりなだらかにその粒子の大きさは漸減した。しかし  $\text{SiO}_2$  : 3 重量%を越えて含有してもその効果にさらに著しい向上は見られないことを示している。また  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  焼結体粒子の微細化に及ぼす  $\text{SiO}_2$  の最低含有量は 0.01 重量%であつた。

上述の結果から、この発明における  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粉末に対する  $\text{SiO}_2$  の含有量を 0.01 ~ 3 重量%に限定したのである。

これに対して、比較例(○曲線)における焼結体においては、焼結体粒子に対する  $\text{SiO}_2$  の粒成長阻害効果は、この発明にかかる焼結体に比して極めて低いことが示されている。これは粉末同士の混合を完全にすることが難かしいことから焼結を行つた際に均一な組織の焼結体が得にくいということに原因するのである。したがつて上記比較例において、焼結体の粒子を小さくする、すなわち粒成長阻害成分である  $\text{SiO}_2$  を均一に分散添加するためには多量の  $\text{SiO}_2$  を添加しなければならず、このような多量の  $\text{SiO}_2$  添加では焼結体密度

が低下して高強度が得られることになるのである。

また、第2図には、この発明の方法によつて製造した  $\text{SiO}_2$  含有  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粉末を使用して製造した焼結体においては、 $\text{SiO}_2$  含有量が増すについたがつて、すなわち焼結体粒子の大きさが小さくなるについたがつて抗折強度が増加することが示されている。しかしながら、その含有量がこの発明の範囲外の 3 重量%を越えるようになると、焼結体密度が低下するようになることから、その抗折強度も低下することが明示されている。

上述のように、この発明の方法によつて製造した  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粉末から製造した  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  焼結体は、その粒子が均一に著しく小さなものになつており、その焼結体密度も増加して抗折強度が極めて高いものとなり、これをフェライト磁心として使用した場合にすぐれた性能を發揮するものとなるのである。

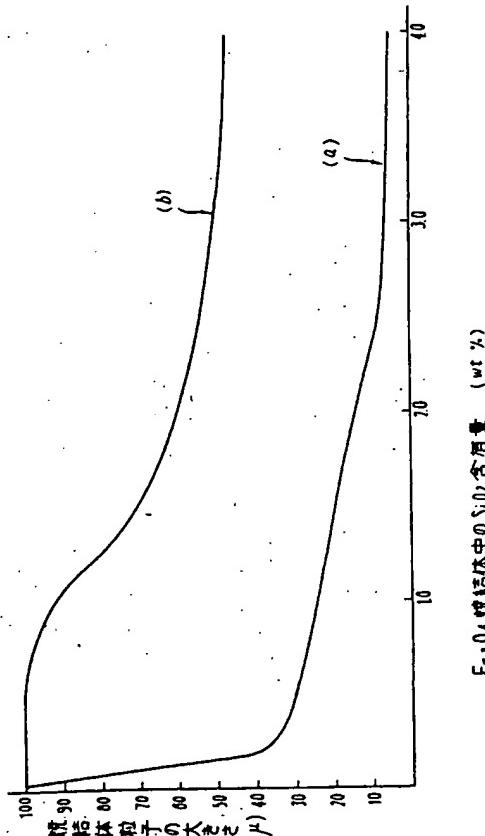
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は比較例との比較において示したこの発

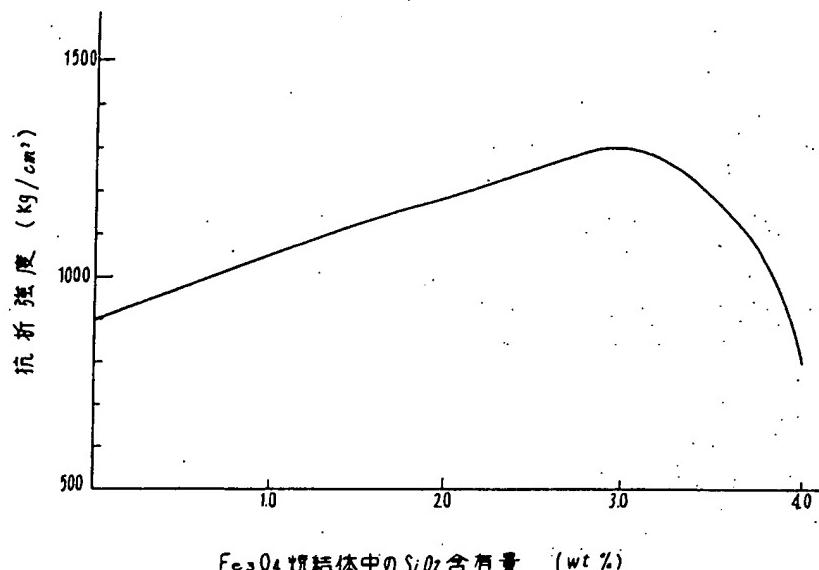
明にかかる  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  焼結体の  $\text{SiO}_2$  含有量と粒子大きさとの関係曲線図、第2図はこの発明にかかる  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  焼結体の  $\text{SiO}_2$  含有量と抗折強度との関係を示した曲線図である。

出願人 三菱金属株式会社  
代理人 富田和夫

図1  
第1



第2図



## 5. 添附書類の目録

明細書 1通

図面 1通

委任状 1通

新書副本 1通

出願登録請求書 1通

1行抹消

## 6. 前記以外の発明者、出願人

## 発明者

住所 埼玉県浦和市北浦和町1丁目13番11号

氏名 山口哲郎

オオミヤシキタブロナヨ  
埼玉県大宮市北袋町1丁目190番地イシイモツ  
石井保ウラワシダイトウトチクカセイリチナ  
埼玉県浦和市大東土地区画整理地内2街区3号ヨシズミモトヒコ  
吉住素彦